

Список литературы

1. Данилов Е.А. Введение в химию и технологию химико-фармацевтических препаратов. – Иваново, 2002. – 284 с.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964. – 180 с.
3. Швабе К. Основы техники измерения pH. – М.: Издательство, 1962. – С.472.

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА

Е.В. Подрезова¹, Н.С. Солдатова², П.С. Постников¹, А. Kirschning³
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет
 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9

³Institute of Organic Chemistry and Center of Biomolecular
 Drug Research (BMWZ), Университет имени Лейбница,
 Schneiderberg 1B, 301267 Ганновер, Германия

Многочисленные реагенты на основе поливалентного иода находят широкое применение как реагенты для различного рода функционализации органических молекул, так и при формировании нового молекулярного скелета за счет перегруппировок.

Широкая область применения, низкая токсичность, мягкие условия проведения реакции позволили соединениям по праву стать незаменимыми инструментами для современного химика-синтетика. Поэтому исследование новых реагентов поливалентного иода, а также улучшение существующих является важной задачей для современной органической химии [1].

Среди соединений поливалентного иода не последнюю роль играют хиральные реагенты. За последние годы было разработано большое количество данных реагентов, обладающих высокой эффективностью в энантиоселективной функционализации органических соединений. При этом все еще важным остается поиск новых реагентов и изучение их реакционной способно-

сти в сложноконтролируемых неэнантиоселективных реакциях, таких как, тозилоксилирование карбонильных соединений [2].

В настоящее время для синтеза новых хиральных реагентов наиболее часто используется дополнительная функционализация уже известных реагентов, таких как реагент Вирта и все реже обращают внимание на поиск новых хиральных индукторов. Мы предположили, что оксозолидинон Эванса [3] и его аналоги могут быть эффективными хиральными индукторами в структуре соединений поливалентного иода (схема 1).

На первой стадии работы проводилось иодирование 4-третбутиланилина N-иодсукцинимидом в среде этанола и каталитическом количестве серной кислоты при кипячении, далее по реакции дезаминирования проводилось отщепление аминогруппы в присутствии трет-бутилнитрита и полученный 1-третбутил-3,5-ди-иодбензол вводили реакцию Ульмана, где две молекулы иода заменяли на два оксозолиди-

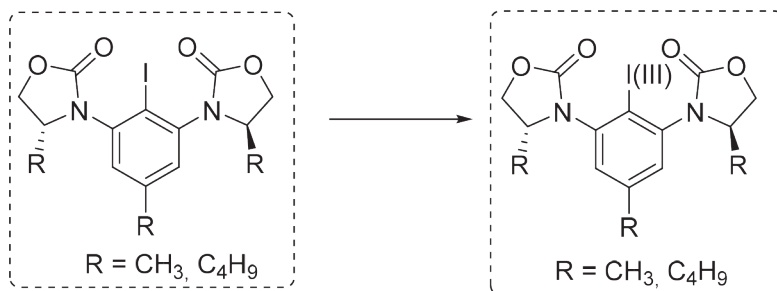


Схема 1. Общая концепция синтеза

новых фрагмента и полученный иодарен окислялся мета-хлорпербензойной кислотой до соответствующего производного реагента Козера (схема 1).

Таким образом, мы предлагаем синтез новых хиральных реагентов на основе поливалент-

ного иода с использованием хиральных оксазолидинонов Эванса.

Работа выполнена при поддержке гранта «Михаил Ломоносов» Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства науки и высшего образования РФ (#4.13473.2019/13.2.).

Список литературы

1. Okuyama T. *Solvolysis of Cyclohexenylidoni-um Salt, a New Precursor for the Vinyl Cation: Remarkable Nucleofugality of the Phenylidonio Group and Evidence for Internal Return from an Intimate Molecule Pair* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995.– V.117.– P.3360–3367.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. *Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds* // *Chemical Reviews*, 2016.– V.116.– №5.– P.3328–3435.
3. Li M. *Chemical recycling of waste poly (ethylene terephthalate) fibers into azo disperse dyestuffs* // *Rsc Advances*, 2014.– V.4.– №87.– P.46476–46480.

СИНТЕЗ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

А.Д. Раджабов, А.В. Боброва, Е.В. Роот
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, amirrajabov1997@gmail.com

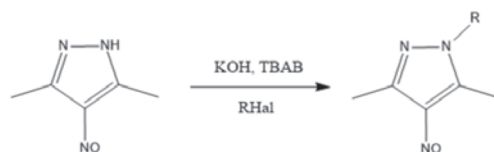
Известно, что некоторые производные пиразола проявляют биологическую активность и используются в качестве лекарственных препаратов [1, 2]. Изучены 4-нитрозопиразолы, проявляющие бактерицидную и фунгицидную активность. Кроме того, представители данного класса соединений увеличивают скорость вулканизации и изменяют прочностные характеристики бутадиеновых каучуков.

Введение в молекулу алкильных жирорастворимых заместителей может решить проблему проникновения веществ через биологические мембраны. Прямое N-алкилирование нитрозопроизводных пиразола до настоящего момента не изучалось. Данный тип реакции представляет интерес за счет амбидентности анионов 4-нитрозо-1Н-пиразолов, что может приводить к продуктам О- и N-алкилирования.

Для изучения реакции нуклеофильного замещения 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола с галогеналканами был синтезирован ряд 1-алкилзамещенных 4-нитрозопиразолов в условиях межфазного катализа (рис. 1).

Общая методика синтеза 1-алкил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразолов:

В 10 мл воды растворяли 0,0016 моль 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола и вводили эквимольное количество гидроксида калия и тетрабутиламмония бромид (ТВАВ). В 10 мл хлороформа растворяли 0,0016 моль соответствующего галогеналкана и вводили в ранее полученную смесь. Реакционную массу перемешивали 120 мин при 60–70 °С. Отделяли органический слой, сушили безводным сульфатом натрия, упаривали и хроматографировали на колонке (силикагель, гексан:этилацетат – 5:1). В результате были получены: 1-этил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1a**) - Выход – 0,098 г (40%), 1-пропил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1b**): Выход – 0,099 г (37%), 1-изопропил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1c**): Выход – 0,032 г (12%), 1-бензил-3,5-димер-



R = **1a**-Et, **1b**-Pr, **1c**-i-Pr, **1d**-Bn

Рис. 1. Получение N-алкилированных нитрозопиразолов